

D1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-296069

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和61年(1986)12月26日

C 09 B 67/24

7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水性濃厚染料溶液組成物

⑯ 特 願 昭60-136871

⑰ 出 願 昭60(1985)6月25日

⑱ 発 明 者 谷 口 紘 一 和歌山市宇田森149-9

⑲ 発 明 者 井 上 要 和歌山市古屋459-1

⑳ 出 願 人 株式会社 日本化学工業 和歌山市小雑賀1丁目1番47号  
業所

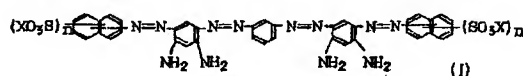
㉑ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

## 明 細 書

1. 発明の名称 水性濃厚染料溶液組成物

2. 特許請求の範囲

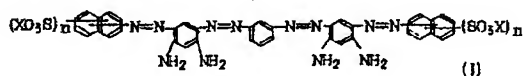
一般式



(式中Xはそれぞれ独立にLi、 $-\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ または $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ であり、そしてnは1または2の数を示す)で表わされる、褐色染料と水溶性ポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする、安定な水性濃厚染料溶液組成物。

3. 発明の詳細な説明

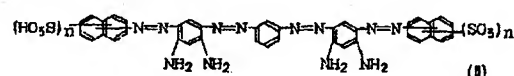
本発明は一般式



(式中Xはそれぞれ独立にLi、 $-\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ または $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ であり、そしてnは1または2の数を示す)で表わされる、褐色テトラキスアゾ染料の新規な安定濃厚な水性溶液組成物に関する。

たは2の数を示す)で表わされる、褐色テトラキスアゾ染料の新規な安定濃厚な水性溶液組成物に関する。

従来一般式



(式中nは前記と同じ意味を表わす)の褐色テトラキスアゾ染料はナトリウム塩の微細に粉碎された粉末の形、そして場合によつては適当な希釈剤および助剤を配合した形で市販され且つ実用化されているが、これら粉末染料は作業環境、作業能率および染色物の品質管理上等多くの欠点を有することは良く知られている。需要先である製紙業界や染色業界から濃厚且つ安定な水性溶液組成物の提供を強く要望されている。

このような要望に対して本染料はそのナトリ

## 特開昭61-296069(2)

ウム塩の形で水溶液にした場合低濃度、25℃で2%程度のものが得られるにすぎずしかもそれは経時変化、不溶解物の析出および変色を起しやすく、その解決策が見出されていなかった。

したがって本発明の主たる目的は前述したような欠点を完全に克服した高濃度、かつ安定な褐色染料水溶液組成物を提供することにある。

本発明者等の研究によれば前記一般式(I)の褐色テトラキスアゾ染料を形成する酸基をリチウム塩ジエタノールアミン塩またはトリエタノールアミン塩にすることにより、例えば25℃において20% (Li塩)ないし約40% (ジエタノールアミン塩)程度に親水性および易溶性が増大することを見出し、さらに水溶性ポリアルキレングリコールを全組成物(染料+水+ポリアルキレングリコール)重量あたり1~40%添

- 3 -

は-5,7-ジスルホン酸、2-アミノナフタリン-3,6-, -3,7-, -4,7-, -5,7-, -4,8-, および-6,8-ジスルホン酸を公知の方法でジアゾ化した、ジアゾニウム塩を約1:2のモル比で水酸化リチウム、炭酸リチウム、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンでpHを調整しつつカップリングさせ一般式(I)で表わされるテトラキスアゾ染料のリチウム、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン塩およびそれらの混合物を製造しうる。

あるいはまた上述したテトラキスアゾ染料は相当するナトリウム塩を水に溶解させ塩酸または硫酸で酸析し、析出する遊離酸をろ過して次いで得られた遊離酸の濃ケーキに水酸化リチウム、炭酸リチウム、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンを加えることによつても得られる。このようにして得られた塩は文献未

- 5 -

加することにより安定性が特異的に向上することを見出した。

本発明によれば従来と全く異なつた理想的な純染料分全組成物重量あたり10~40%を含む高濃度できわめて安定な褐色テトラキスアゾ染料の水溶液組成物を得ることができる。

本発明の新規な濃厚水性溶液中で染料成分として使用される褐色テトラキスアゾ染料は、それ自体既知の方法を使用して製造することができる。

例えばもつとも有利にはC.I. Basic Brown 1とナフタルアミンモノスルホン酸類例えば1-アミノナフタリン-3-, -4-, または-5-スルホン酸、2-アミノナフタリン-1-, -3-, -5-, -6-, -7-, または-8-スルホン酸およびナフタルアミンジスルホン酸類例えば1-アミノナフタリン-4,6-または-4,7-また

- 4 -

載の新規な塩であつて、既知のナトリウム塩またはカリウム塩に比して顕著に増大した水溶性を示す。

本発明は上述のような新規な塩である褐色テトラキスアゾ染料と共に、ポリアルキレングリコールを含有せしめてなる水性溶液組成物である。本発明においてはポリアルキレングリコールはテトラキスアゾ染料の水溶液を調製した後で添加してもよいし、あるいはまたこれらを先に水溶液とした後でこれにテトラキスアゾ染料を溶解させてもよい。あるいはまた前述したような新規な塩としての褐色テトラキスアゾ染料生成過程で例えばカップリング反応過程でその反応溶液にポリアルキレングリコールを添加することもできる。もちろんこの場合には得られた添加混合物を所定の最終染料濃度となるように適宜希釈または濃縮して差支えない。

- 6 -

特開昭61-296069(3)

本発明において使用する水溶性ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等があげられる。これらポリアルキレングリコールは重合度3以上であつて分子量約2000以下のものが好ましい。ジエチレングリコールのようなジアルキレングリコールでは本発明の効果を期待しえないことは興味深いことである。これらは通常最終目的物としての濃厚水溶液重量の1~40多時に好ましくは3~10重量多の量で使用されるのがよく、そのようにすることによつて高安定高濃度の水性溶液組成物を得ることが可能である。

本発明にかかる染料水溶液組成物は、なお必要に応じて当業者には既知の種々の添加剤を含有させることができ、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールのグリコール類、グリセリンのとき多価アルコール、イソプロピ

- 7 -

ルアルコール等のアルコール類、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、グリコールモノアルキルエーテル類等の水溶性有機溶剤、尿素、アルキル尿素、ε-カプロラクタム等の脎アミド化合物類、トリエテルアミン、プロパノールアミン、エチルジエタノールアミン等の脂肪族アミン類および各種界面活性剤、消泡剤等があげられる。このような補足的添加剤は染料水溶液の最終用途に応じて当業者により適宜選択されるものである。

本発明による褐色トリシアゾ染料濃厚水溶液は種々の天然または再生セルロースまたはアセナルセルロースのごときセルロース誘導体、例えば紙、木綿等の染色のみならず絹、羊毛、ポリアミド繊維、皮革などの天然または合成ポリ

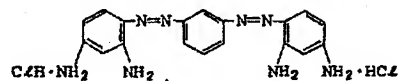
- 8 -

アミド材料を褐色に染色するのに使用できる。特に本発明において褐色テトラキシアゾ染料がテトラスルホン酸リチウム型の場合には上述したようなポリアミド材料の染色に対して特に有用である。

以下実施例により具体的に本発明を説明する。説明中「部」とあるのは「重量部」を示す。

#### 実施例 1

ナフチオン酸ソーダ42.0部を水400部に溶解し3.5多塩酸57.4部を加えた後20℃で重硝酸ソーダ14.0部、水40部に溶解した液を加え公知の方法でジアゾ化する。ジアゾ化終了後析出したナフチオン酸のジアゾニウム塩を分別することにより得られた塩ケーキ80部を公知の方法で得られた。式



- 9 -

の構造を有するC.I. Basic Brown 1 41.9部、水100部、ポリエチレングリコール(MW400)20.0部、尿素20.0部と併に均一なスラリーとし10℃においてトリエタノールアミンでpH8に調整しながらカッブリングを終了させ、次いで30℃に昇温し水で全量を300部とした後わずかな不溶解分を除去すれば濃厚な液状組成物が得られた。この組成物は遊離酸の形の染料分2.7多を含有しており、冷水で任意の割合で希釈することができ6ヶ月間保存しても何等の変質も認められなかつた。これに対して従来のナトリウム塩の染料は水に対して25℃に於て2多、80℃に於て5多溶解するにすぎない。

上記の組成物を水で希釈しこれをストック液としてパルプを連続的に染色すると褐色の紙製品を得る。この得られた染色物の均染性は極めて良好である。

- 10 -

-547-

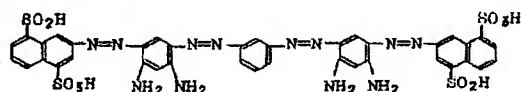
特開明61-296069(4)

## 使用例 1

叩解度258RのL.B.K.P.308/Lのバルブ溶液330部の中へ実施例1で得られた染料溶液組成物0.1部を入れ10分間よく撹拌した後サイズ剤0.1部を入れ、更に10分後無水硫酸アルミニウム0.3部を添加し、10分間撹拌を続けて染色する。これを抄紙すると褐色の均染性の優れた紙を得る。

## 実施例 2

公知の方式で得られた、ナトリウム塩の染料を酸析することにより得られた式



の構造をもつ染料90部を含む湿ケーキ200部、水酸化リチウム1水塩17.5部、ポリプロピレングリコール(MW200)15部、水39部の混合物を40℃に加熱して均一な褐色溶液と

-11-

し少量の不溶解残渣を除去すると濃厚な溶液組成物が得られた。この組成物は遊離酸の形の染料36重量%を含有する。

実施例1と同様な試験を行つた結果、この組成物は冷水で任意の割合に希釈することができ、6ヶ月間保存しても何等の変質も認められなかった。なお別に前記で水酸化リチウムと等モルのジエタノールアミンを使用しても同様に前記のごとく高濃度且つ高安定な組成物が得られた。

## 使用例 2

クロム鞣甲皮を60分間水洗しマングルローラで絞り率100%とした後、その20部をドラム中で水100部および重炭酸ナトリウム0.4部で5分間処理し、20分間水洗した後水100部および実施例2で得られた染料溶液組成物0.2部を加えて40~50℃で30分間染色後、さらに加脂剤0.6部を加えて45~50℃で30分間

-12-

加脂処理を行つた。

その後染色ドラムの残水を捨て、新たに水100部および90%硫酸0.2部を加えて40℃で10分間処理した後水洗乾燥すると均染性のすぐれたクロム鞣甲皮の褐色染色物を得る。

特許出願人 株式会社 日本化学工業所

代理人 弁理士 高 木 千 嘉

外 2 名



-15-

-548-

D1a

Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) No. 61-296069

Title of the Invention: AQUEOUS DENSE DYE SOLUTION COMPOSITION

Publication Date: December 26, 1986

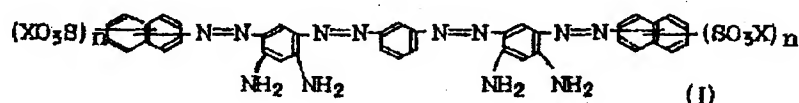
Patent Application No. 60-136871

Filing Date: June 25, 1985

Applicant: K.K. Nippon Kagaku Kogyosho

Claim:

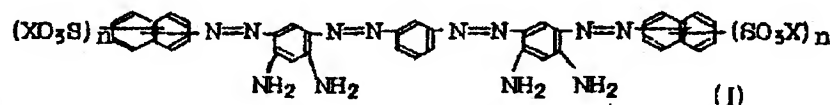
A stable aqueous dense solution composition containing a brown dye expressed by the following general formula and water-soluble polyalkylene glycol:



(where X is independently Li,  $-\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  or  $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , and n is a number of 1 or 2).

Detailed Description of the Invention:

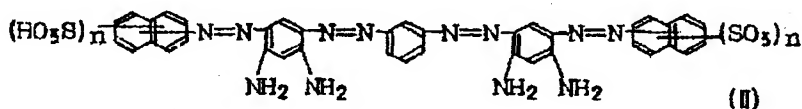
This invention relates to a novel, stable and dense aqueous solution composition of a brown tetraquiazazo dye expressed by the following general formula



(where X is independently Li,  $-\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  or  $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , and n is a number of 1 or 2).

Brown tetraquiazazo dye expressed by the following general formula (II) has been put into practical use and has been put commercially on the market in the powder form in which it is finely pulverized into powder of a sodium salt and at times, in the form of a mixture with a suitable diluent and adjuvant

added thereto. However, it is well known that these powder dyes have various problems in the operation environment, operation efficiency and quality management of dyed products:



(where n has the same meaning as described above).

Therefore, there have been strong demands for dense and stable aqueous solution compositions from the paper-making industry and the dye industry as users.

In contrast to such demands, this prior art dye in the sodium salt form has only a low concentration, that is, about 2% at 25°C. Moreover, this dye is not free from the problems of the easy change over time, precipitation of impurities and discoloration, and means for solving these problems have not yet been discovered.

It is therefore a main object of the present invention to provide a high concentration and stable brown dye aqueous solution composition that can completely solve the problems described above.

As a result of studies, the inventors of the present invention have discovered that when the acid radical forming the brown tetraquisazo dye of the general formula (I) is constituted by a lithium salt, a diethanolamine salt or a triethanolamine salt, hydrophilicity and solubility can be improved to about 20% (Li salt) to about 40% (diethanolamine salt) at 25°C, for example, and furthermore, when 1 to 40% by weight of water-soluble polyalkylene glycol is added to the whole composition (dye + water + polyalkylene glycol), stability can be particularly improved.

According to the present invention, it is possible to obtain a high concentration and extremely stable aqueous

solution composition of a brown tetraquisazo dye that is entirely different from the prior art products and contains 10 to 40% of pure dye component per total composition weight.

The brown tetraquisazo dye used as the dye component in the novel dense aqueous solution of the present invention can be produced by the method per se known in the art.

For example, it is most advantageous to form a diazonium salt by diazonization of C.I. Basic Brown 1 with naphthylamine-monosulfonic acid such as 1-aminonaphthalene-3, -4 or -5-sulfonic acid, 2-aminonaphthalene-1-, -3-, -5-, -6-, -7- or -8-sulfonic acid, and naphthylamine-disulfonic acid such as 1-aminonaphthalene-4,6- or -4,7- or -5,7-disulfonic acid, 2-aminonaphthalene-3,6-, -3,7-, -4,7-, -5,7-, -4,8- and -6,8-disulfonic acid by a known method, then to couple the diazonium salt at a molar ratio of about 1:2 while the pH is adjusted by lithium hydroxide, lithium carbonate, diethanolamine or triethanolamine to form the lithium, diethanolamine or triethanolamine of the tetraquisazo dye expressed by the general formula (I) or their mixtures.

Alternatively, the tetraquisazo dye described above can be obtained by the steps of dissolving a corresponding sodium salt in water, causing precipitation by hydrochloric acid or sulfuric acid, filtering the resulting free acid and adding lithium hydroxide, lithium carbonate, diethanolamine or triethanolamine to the wet cake of the resulting free acid. The salt obtained in this way is a novel salt that has not been described in the literature, and exhibits remarkably improved water solubility in comparison with the known sodium salt or potassium salt.

The present invention provides an aqueous solution composition containing polyalkylene glycol together with the brown tetraquisazo dye as a novel salt. In the present

invention, polyalkylene glycol may be added after the preparation of the aqueous solution of the tetraquisazo dye or the tetraquisazo dye may be dissolved after the aqueous solution of the glycol is prepared. Still alternatively, polyalkylene glycol may be added to a reaction solution during the formation process, such as a coupling reaction process, of the brown tetraquisazo dye as the novel salt described above. Needless to say, the resulting addition mixture may be diluted or concentrated appropriately in this case to a desired final dye concentration.

Examples of the water-soluble polyalkylene glycol used in the present invention are polyethylene glycol and polypropylene glycol. These polyalkylene glycols preferably have a degree of polymerization of at least 3 and a molecular weight of not greater than about 2,000. It is interesting to note that dialkylene glycols such as diethylene glycol cannot achieve the effects of the present invention. These polyalkylene glycols are used preferably in an amount of 1 to 40% of the weight of the dense aqueous solution as the final object, and is particularly preferable in an amount of 3 to 10wt%. When this condition is satisfied, it becomes possible to obtain a highly stable, high concentration aqueous solution composition.

The dye aqueous solution according to the present invention can contain various additives known to those skilled in the art, whenever necessary. Examples of the additives include glycols such as ethylene glycol and diethylene glycol, polyhydric alcohols such as glycerol, alcohols such as isopropyl alcohol, water-soluble organic solvents such as dioxane, dimethylsulfoxide, formamide, dimethylacetoamide, dimethylformamide, tetrahydrofuran and glycol monoalkyl ether, acid amide compounds such as urea, alkylurea and  $\epsilon$ -caprolactam,



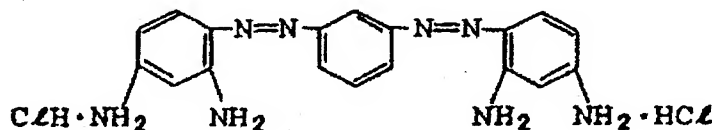
aliphatic amines such as triethylamine, propanolamine and ethyl diethanolamine, various surfactants, de-foaming agents, and so forth. Such auxiliary additives are suitably selected by those skilled in the art in accordance with the final application of the dye aqueous solution.

The brown trisazo dye dense aqueous solution according to the present invention is used for dyeing various natural or regenerated celluloses or cellulose derivatives such as acetyl cellulose, paper, cotton, silk, wool, polyamide fiber, leather and natural or synthetic polyamide materials to the brown color. Particularly when the brown tetraquisazo dye is of lithium tetrasulfonate in the present invention, the dye dense aqueous solution of the invention is particularly useful for dyeing the polyamide materials described above.

The present invention will be hereinafter explained concretely with reference to examples. In the explanation, the term "parts" represents "parts by weight".

Example 1:

First, 49.0 parts of sodium naphthionate was dissolved in 400 parts of water. After 57.4 parts of 35% hydrochloric acid was added, a solution dissolving therein 140 parts of sodium sulfite in 40 parts of water at 20°C was added for diazonization by a known method. After this diazonization was complete, a diazonium salt of naphthionic acid precipitated was filtrated and 80 parts of the resulting cake was mixed with 41.9 parts of Basic Brown 1 having the following formula, 100 parts of water, 20.0 parts of polyethylene glycol [MW400] and 20.0 parts of urea to form a uniform slurry:



Coupling was finished while the pH of the solution was adjusted to 8 at 10°C by triethylamine. Next, the temperature was raised to 30°C and the whole amount was adjusted by water to 300 parts and small amounts of impurities were then removed to give a dense liquid composition. This composition contained 27% of a dye in the form of a free acid and could be diluted in an arbitrary ratio. No change was observed at all when the composition was preserved for 6 months. In contrast, the prior art dye of the sodium salt could be dissolved at only 2% in water at 25°C and 5% at 80°C.

When the composition described above was diluted with water and a pulp was continuously dyed by using the solution as a stock solution, a brown paper product was obtained. Dyeability of the resulting dyed product was extremely uniform and excellent.

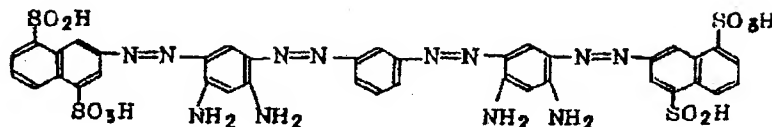
Use Example 1:

0.1 parts of the dye solution composition obtained in Example 1 was put into 330 parts of a pulp solution of L.B.K.P. 30 g/l having a freeness of 25SR and was sufficiently stirred for 10 minutes. After 0.1 parts of a sizing agent was added, the mixture was further stirred for 10 minutes and 0.3 parts of aluminum sulfuric anhydride was added. Stirring was continued for 10 minutes and dyeing was performed. When paper-making was performed, brown sheets of paper having uniform dyeability was obtained.

Example 2:

A mixture of 200 parts of a wet cake containing 90 parts of a dye having the following formula and obtained by precipitating a dye of a sodium salt prepared by a known method by an acid, 17.5 parts of lithium hydroxide, 15 parts of polypropylene glycol (MW200) and 39 parts of water was heated

to 40°C to give a uniform brown solution:



After small amounts of insoluble residues were removed, a dense solution composition was obtained. This composition contained 36wt% of a dye in the form of a free acid.

When the experiment was carried out in the same way as in Example 1, it was found that this composition could be diluted by cold water to an arbitrary proportion and no change was observed at all even after storage for six months. Separately, even when an equi-molar amount of diethylamine to lithium hydroxide was used, a high concentration high stability composition could be obtained similarly.

Use Example 2:

After chromium-tanned leather was washed with water for 60 minutes and was mangled by a mangle roller to a mangling ratio of 100%, 20 parts of the leather were treated with 100 parts of water and 0.4 parts of sodium bicarbonate for 5 minutes inside a drum. After washing with water for 20 minutes, the leather was dyed at 40 to 50°C for 30 minutes by a dyeing solution prepared by adding 0.2 parts of the dye solution composition obtained in Example 2 to 100 parts of water. Furthermore, 0.6 parts of a stuffing agent was added, a stuffing treatment was carried out at 45 to 50°C for 30 minutes.

Residual water in the dyeing drum was discarded and 100 parts of water and 0.2 parts of 90% of formic acid were added afresh. After treatment at 40°C for 10 minutes, washing with water and drying were carried out. As a result, a brown dyed product of the chromium-tanned leather having uniform dyeability was obtained.